

10 / 540397

PCT/JP03/16971  
23 JUN 2005  
26.12.03日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 7月 2日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-190148  
[ST. 10/C]: [JP2003-190148]

REC'D 19 FEB 2004

WIPO

PCT

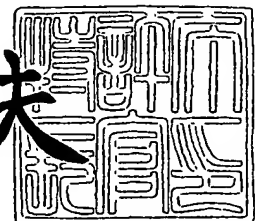
出 願 人  
Applicant(s): 三井化学株式会社

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月 6日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特2004-3007278

【書類名】 特許願

【整理番号】 P0002433

【提出日】 平成15年 7月 2日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 — 3 2 三井化学株式会社内

    【氏名】 岡崎 光樹

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 — 3 2 三井化学株式会社内

    【氏名】 関 亮一

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 — 3 2 三井化学株式会社内

    【氏名】 中塚 史朗

【特許出願人】

    【識別番号】 000005887

    【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関 3 丁目 2 番 5 号

    【氏名又は名称】 三井化学株式会社

    【代表者】 中西 宏幸

【先の出願に基づく優先権主張】

    【出願番号】 特願2002-376813

    【出願日】 平成14年12月26日

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 005278

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

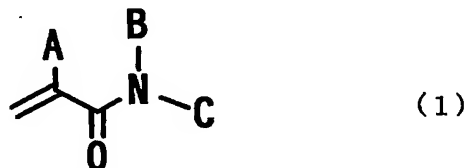
【書類名】 明細書

【発明の名称】 水酸基を有するアクリルアミド誘導体を含む新規組成物、  
該組成物を重合してなる樹脂及び親水性材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (1)

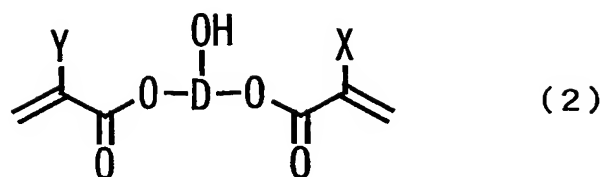
【化 1】



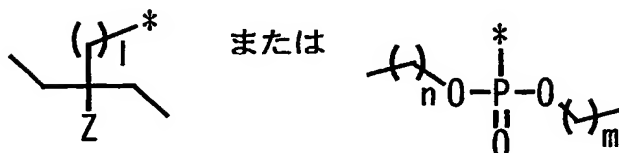
(式中、Aは水素原子又はメチル基を表し、B及びCは、独立して、水素原子、メチル基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、又は $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ を表す。但し、BとCの組み合わせが、水素原子と水素原子、水素原子とメチル基、又はメチル基とメチル基となる場合を除く。)で表される化合物と、分子内に少なくとも1個の水酸基及び2個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物を含む組成物。

【請求項 2】 分子内に少なくとも1個の水酸基及び2個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物が、一般式 (2)

【化2】



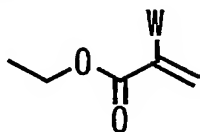
(式中、X、Yは、独立して水素原子又はメチル基を表し、  
Dは、



を表す。

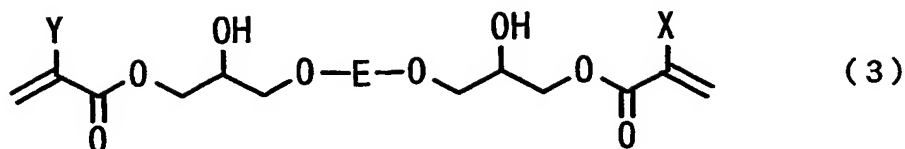
lは0又は1を表し、n、mは独立して1～6の整数を表す。

Zは水素原子又は

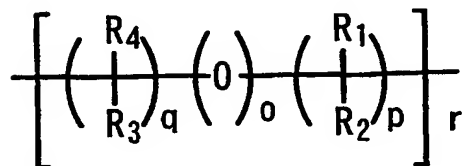


を表し、Wは水素原子又はメチル基を表す。\*は水酸基と結合する結合手を表わす。)で表される化合物、又は一般式(3)

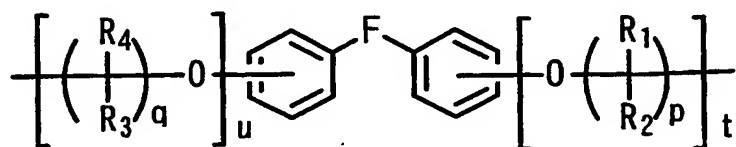
【化3】



(式中、Eは、

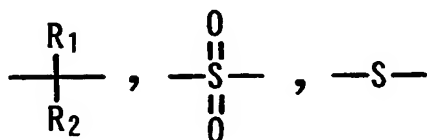


または



を表わし、

Fは、



から任意に選ばれる1種を表す。 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ は独立して水素原子、メチル基、又は水酸基を表す。 $o$ は0又は1、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ は独立して1～3の整数、 $t$ 、 $u$ は0～2の整数を表す。)

で表される化合物から選択されるものである請求項1記載の組成物。

【請求項3】請求項1記載の分子内に少なくとも1個の水酸基及び2個以上の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する化合物が、一般式（2）で表される化合物である請求項1記載の組成物。

【請求項4】請求項1記載の分子内に少なくとも1個の水酸基及び2個以上の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する化合物が、一般式（3）で表される化合物である請求項1記載の組成物。

【請求項5】請求項1～請求項4記載のいずれか1項に記載の組成物を重合して得られる樹脂。

【請求項 6】請求項 5 記載の樹脂からなる親水性材料。

【請求項 7】親水性材料が成形体である請求項 6 記載の親水性材料。

【請求項 8】親水性材料がフィルムである請求項 6 記載の親水性材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水酸基を有するアクリルアミド誘導体を含有する新規組成物、該組成物を重合してなる樹脂及び該樹脂からなる親水性材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

外壁等に付着した汚れ（外気疎水性物質等）を降雨及び散水等によって浮き上がらせて効率的に除去するセルフクリーニング性（防汚染性）を有する親水化剤（非特許文献 1、非特許文献 2、）及び防曇性を有する親水化剤が注目されている（非特許文献 3）。

【0003】

親水化剤として有用な親水性を有する樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコールのような分子内に多数の水酸基が結合する樹脂が数多く知られている。これらの親水性を有する樹脂はその化学構造の相違により異なる特性を示すため、それぞれの樹脂の特性に適した製品開発が行われている。

【0004】

親水性を有する樹脂として、例えば、特許文献 1 に記載されている N、N-ビス（ヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミド、又は特許文献 2 に記載されている 2，3-ジヒドロキシプロピル（メタ）アクリルアミド等の水酸基を有するアクリルアミド誘導体を用いて得られるポリマーに関する報告もなされている。

【0005】

特許文献 1 には、N、N-ビス（ヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミドを単独又は他の重合性単量体とともに重合させて得られる重合体又は共重合体が排水清浄剤、血液抗凝固剤、血液検査用器具の表面親水化剤として使用し得ることが記載されている。特許文献 3 には、N、N-ビス（ヒドロキシエチル）アク

リルアミドを電子線等の放射線で硬化して得られる硬化重合体が親水性を有し、この硬化重合体をインクジェット記録用紙に用いた場合に印字後のべたつきが減少することが報告されている。特許文献4には、2, 3-ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリルアミドと2-フェノキシエチルアクリレートを重ねさせて透明な水分散性高分子化合物の水溶液を得たことが報告されている。

#### 【0006】

しかしながら、水酸基を有する線状構造又は分子間の架橋度合いが低い架橋構造の親水性を有する樹脂は、水に対する溶解性が高いか又は水に溶解しないが水を吸収してゲル状になり易(やす)いため、セルフクリーニング性及び防曇性が要求される材料として使用するには充分とはいえない。

#### 【0007】

##### 【非特許文献1】

高分子, 44 (5), 307頁

##### 【非特許文献2】

未来材料, 2 (1), 36-41頁

##### 【非特許文献3】

東亜合成研究年報、TREND 2月号、39~44頁

##### 【特許文献1】

特開昭61-52号公報

##### 【特許文献2】

特公昭48-19295号公報

##### 【特許文献3】

特開2000-206912号公報

##### 【特許文献4】

特公平07-4522号公報

#### 【0008】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来の公知の樹脂とは異なる化学構造を有する新規な親水性を有する樹脂を提供することを課題とする。

【0009】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく検討した結果、分子内に少なくとも2個の水酸基を有するアクリルアミド誘導体、及び該誘導体と重合反応が可能な分子内に少なくとも1個の水酸基及び2個以上の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する化合物とを含有する組成物を重合して得られる水接触角が小さい樹脂がセルフクリーニング性及び防曇性を必要とされる材料に有用であることを見出し、本発明を完成するに至った。

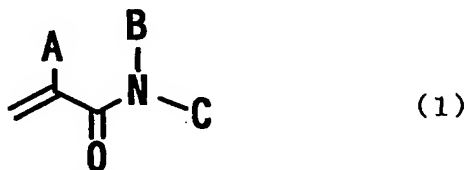
【0010】

すなわち、本発明は

(1) 一般式 (1)

【0011】

【化4】



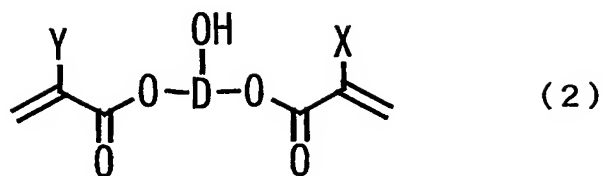
(式中、Aは水素原子又はメチル基を表し、B及びCは、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、又は $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ を表す。但し、BとCの組み合わせが、水素原子と水素原子、水素原子とメチル基、又はメチル基とメチル基となる場合を除く。)で表される化合物と、分子内に少なくとも1個の水酸基及び2個以上の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する化合物を含む組成物、

(2) 前記(1)記載の分子内に少なくとも1個の水酸基及び2個以上の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する化合物が、一般式(2)

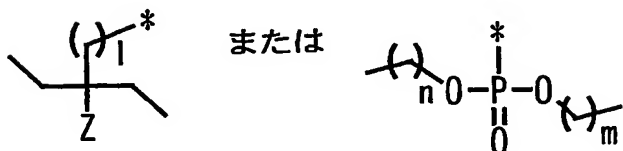
【0012】



【化5】



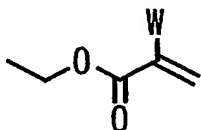
(式中、X, Yは、独立して水素原子又はメチル基を表し、  
Dは、



を表す。

lは0又は1を表し、n, mは独立して1～6の整数を表す。

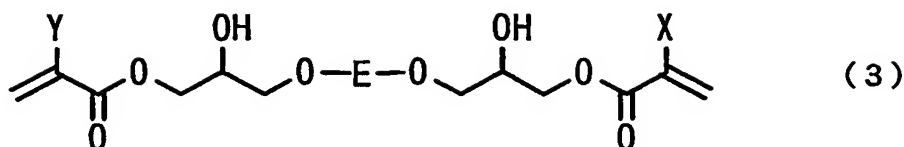
Zは水素原子又は



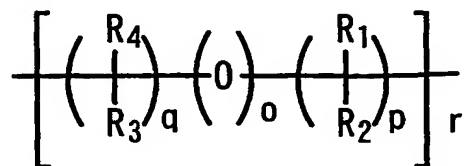
を表し、Wは水素原子又はメチル基を表す。尚（なお）、\*は水酸基と結合する結合手を表わす。）で表される化合物、又は一般式（3）

【0013】

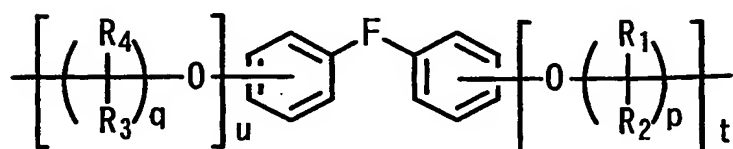
## 【化6】



(式中、Eは、

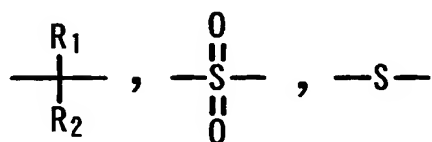


または



を表わし、

Fは、



から任意に選ばれる1種を表す。 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ は独立して水素原子、メチル基、又は水酸基を表す。 $o$ は0又は1、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ は独立して1～3の整数、 $t$ 、 $u$ は独立して0～2の整数を表す。)で表される化合物から選択される化合物である前記(1)記載の組成物、

(3) 前記(1)記載の分子内に少なくとも1個の水酸基及び2個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物が、前記(2)記載の一般式(2)で表わされる化合物である前記(1)記載の組成物、

(4) 前記(1)記載の分子内に少なくとも1個の水酸基及び2個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物が、前記(2)記載の一般式(3)で表わされる化合物である前記(1)記載の組成物、

(5) 前記(1)～前記(4)記載のいずれか1項に記載の組成物を重合して得られる樹脂、

- (6) 前記 (5) 記載の樹脂からなる親水性材料、  
(7) 前記 (6) 記載の親水性材料が成形体である前記 (6) 記載の親水性材料、  
(8) 前記 (6) 記載の親水性材料がフィルムである前記 (6) 記載の親水性材料である。

**【0014】****【発明の実施の形態】**

本発明の組成物は2つの必須成分を含有する。本発明の組成物に於ける一つの必須成分は、一般式(1)で表わされる化合物である。

**【0015】**

一般式(1)において、Aは水素原子又はメチル基を表し、B及びCは、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、又は $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ を表す。但し、BとCの組み合わせとして、水素原子と水素原子、水素原子とメチル基、又はメチル基とメチル基となることはない。

**【0016】**

一般式(1)で表わされる化合物は公知化合物であり、上記の特許文献1、特許文献2及び特許文献3に記載された方法により製造することができる。

**【0017】**

一般式(1)で表わされる化合物のなかでも、N-(2,3-ジヒドロキシプロピル)-(メタ)アクリルアミド及びN,N-ビス(ヒドロキシエチル)-(メタ)アクリルアミドは製造が容易であるため好ましい化合物である。これら化合物は単独で、又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

**【0018】**

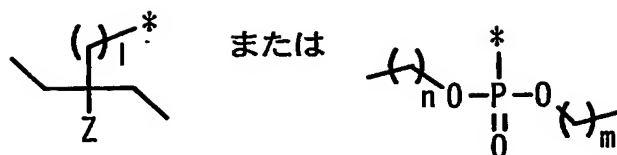
分子内に少なくとも1個の水酸基及び2個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物としては、例えば、一般式(2)で表わされる化合物及び一般式(3)で表わされる化合物が挙げられる。

**【0019】**

一般式(2)において、Dは

**【0020】**

## 【化7】

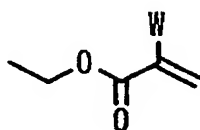


を表す。 1 は 0 又は 1 を表し、n, m は独立して 1 ~ 6 の整数を表す。

Z は水素原子又は

【0021】

## 【化8】



を表し、W は水素原子又はメチル基を表す。なお、\* は水酸基と結合する結合手を表わす。

【0022】

一般式 (2) で表わされる化合物のなかでも、1-アクリロイルオキシ-3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシープロパン、1, 3-ジ (メタクリロイルオキシ) -2-ヒドロキシープロパン、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ビス (メタクリロイルオキシエチル) リン酸は、入手及び製造が容易であるため好ましい化合物である。これら化合物は単独で、又は 2 種以上を組み合わせで用いることができる。

【0023】

一般式 (2) で表わされる化合物は、公知の方法により製造することができる。

。

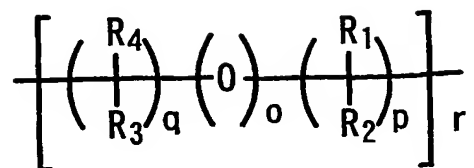
例えば、対応するポリオールと (メタ) アクリル酸又は (メタ) アクリル酸ハライドとを反応させる、並びにヒドロキシアシル (メタ) アクリレートとオキシハライドリンを反応させて加水分解することにより製造することができる。

【0024】

一般式 (3) において、E は、

【0025】

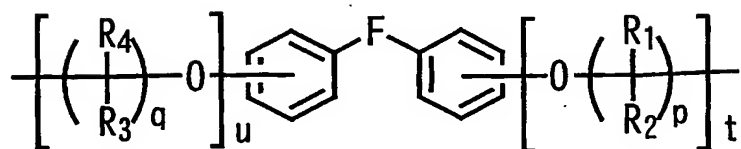
【化9】



又は

【0026】

【化10】

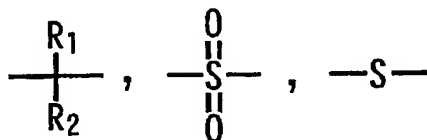


を表わし、

Fは、

【0027】

【化11】



から任意に選ばれた1種を表す。R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は独立に水素原子、メチル基、又は水酸基を表す。oは0又は1、p、q、rは独立して1～3の整数、t、uは独立して0～2の整数を表す。

【0028】

一般式(3)で表わされる化合物は公知の方法により製造することができる。例えば、対応するポリオール及びポリフェノールにエピハロヒドリンを反応させ、次いで(メタ)アクリル酸を反応させることにより製造することができる。

【0029】

一般式(3)で表わされる化合物のなかで、1, 10-ビス(メタクリロイルオキシ)-2, 9-ジヒドロキシ-4, 7-ジオキサデカン、2, 2-ビス{4-(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシープロピル-オキシ)-フェニル

｝－プロパン、2, 2－ビス ｛4－(6－メタクリロイルオキシ－5－ヒドロキシ－2－メチル－3－オキサヘキシル－オキシ)－フェニル｝－プロパンは、入手及び製造が容易であるため好ましい化合物である。これら化合物は単独で、又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

#### 【0030】

本発明の組成物における一般式(1)で表される化合物と分子内に少なくとも1個の水酸基と2個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物の組成比は特に制限されない。本発明の組成物の組成比は、これを重合して得られる樹脂に要求する特性に応じて適宜決定することができる。

#### 【0031】

例えば、一般式(1)で表される化合物及び、分子内に少なくとも1個の水酸基及び2個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物が重量比に換算して2:8～8:2の範囲である組成物を重合させることにより、水接触角の異なる、例えば、50°以下、30°以下、20°以下、又は10°以下の樹脂を得ることができる。

#### 【0032】

本発明の組成物を重合させることにより本発明の樹脂が得られる。本発明の組成物を重合する方法に制限はなく、公知の方法を使用できる。通常、熱又は放射線を用いて重合反応を行うが、両者を併用することもできる。本発明の組成物の重合反応は大気下で行うこともできるが、窒素等の不活性ガス雰囲気下で行うのが重合時間を短縮させる点で好ましい。本発明の組成物の重合に際しては、通常、重合速度を向上させる目的で該組成物に公知の重合開始剤を添加する。また、本発明の組成物の重合に際し、粘度調整等のために溶媒を使用することができる。

#### 【0033】

熱を用いて本発明の組成物を重合させる場合、該組成物と有機過酸化物等のラジカル発生剤との混合物を室温から300℃以下の範囲で加熱する。

#### 【0034】

放射線を用いて本発明の組成物を重合させる場合、用いる放射線としては、例えば、400～800nmの可視光、400nm以下の紫外線、または電子線等

が挙げられる。用いる放射線は、本発明の組成物中に含まれる化合物に応じて適宜選択することができる。重合反応に高いエネルギー強度が必要である場合には、装置は高価であるが、電子線を用いる。

#### 【0035】

本発明の組成物の重合に放射線として電子線を用いる場合、開始剤を用いなくとも重合が進行するため、通常、開始剤を用いる必要はない。

一方、本発明の組成物の重合に、例えば、紫外線を用いる場合、公知の光重合開始剤が好ましく用いられる。公知の光重合開始剤としては、例えば、光カチオン重合開始剤、光アニオン重合開始剤、又は光ラジカル重合開始剤等が挙げられる。

#### 【0036】

これらの光重合開始剤のなかでも、光ラジカル重合開始剤には、自身が分子内開裂してラジカルを生成する直接開裂型、及び水素供与性化合物とコンプレックスを作り水素原子が光重合開始剤分子へ移動してラジカルを生成する水素引き抜き型が存在し、場合に応じて適宜これらを組み合わせられる点でより好ましい。

直接開裂型光ラジカル重合開始剤としては、例えば、ダロキュアー 1173（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製）、イルガキュアー 651（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製）、水素引き抜き型光ラジカル重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノンが挙げられる。

#### 【0037】

特に、重合阻害物質である酸素が存在する大気下において放射線を用いて本発明の組成物を重合する場合、直接開裂型光ラジカル重合開始剤、水素引き抜き型光ラジカル重合開始剤、及びヘテロ原子含有化合物に代表される水素供与性化合物の3種類を用いる複合的な重合開始剤が好ましい。

好ましい重合開始剤としては、例えば、直接開裂型光ラジカル重合開始剤と水素引き抜き型光ラジカル重合開始剤を含む、イルガキュアー 500（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製）、エサキュアー KT55（ランベルティー社製）、エサキュアー KTO/46（ランベルティー社製）、および単一化合物で直接開裂型光ラジカル重合開始剤と水素引き抜き型光ラジカル重合開始剤としての

機能を兼ね備えた開始剤、エサキューアー 1001（ランベルティー社製）が挙げられる。

#### 【0038】

ヘテロ原子含有化合物に代表される水素供与性化合物としては、一般式（1）で表される化合物以外の N，N－二置換アミノ基を有する化合物、メルカプト基を有する化合物、エーテル構造を有する化合物が挙げられる。これらの水素供与性化合物は単独で、又は 2 種以上を組み合わせ用いることもできる。

#### 【0039】

ヘテロ原子含有化合物等の水素供与性化合物のなかでも、一般式（1）で表される化合物以外の N，N－二置換アミノ基を有する化合物は重合度又は重合速度の向上に有効であるため好ましい。一般式（1）で表される化合物以外の N，N－二置換アミノ基を有する化合物として、分子内に炭素－炭素二重結合を有する化合物、例えば、N、N－ジメチルアミノ－エチルー（メタ）アクリレート、N－（メタ）アクリロイル－モルホリンは好ましい。これら化合物は単独で、又は 2 種以上を組み合わせ用いることもできる。

#### 【0040】

上記の水素供与性化合物の添加量は、一般式（1）で表される化合物と 1 分子内に 1 個以上の水酸基と 2 個以上の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する化合物の合計重量に対して、0.5～20wt% の範囲が好ましく、1～10wt% の範囲であればさらに好ましい。

#### 【0041】

本発明の組成物を重合するに際して用いることが可能な溶媒としては、水、メタノール等の低級アルコール、水と低級アルコールの混合物等の極性溶媒が挙げられる。溶媒の使用量は特に制限はなく、経済性等を考慮して適宜その使用量を決定することができる。

#### 【0042】

本発明の組成物は種々の形状の鋳型内で重合させることにより、種々の形状の成形体を得ることができる。本発明の組成物を用いてフィルムを作成し、このフィルムを対象物の表面に貼付することもできる。また、本発明の組成物を含有す



る混合物を基材表面に塗布した後、重合させて基材表面にフィルム状の膜を形成することもできる。基材表面には必要に応じてコロナ処理等の表面処理を施すこともできる。

#### 【0043】

本発明の組成物を重合することにより得られる樹脂は、親水性を有するため、親水性材料として用いることができる。本発明の組成物を重合して得られる樹脂のなかでも、水接触角  $20^\circ$  以下の樹脂は特にセルフクリーニング性を必要とするセルフクリーニング材料及び防曇性を必要とする防曇材料に対して好ましく用いることができる。

#### 【0044】

例えば、セルフクリーニング材料及び防曇材料としては、建築材料、建築材料の被覆材料、家具材料、家具材料の被覆材料、熱交換機等の冷却フィン材料、熱交換機等の冷却フィンの被覆材料、眼鏡、コンタクトレンズ、ゴーグル等の光学材料、光学材料の被覆材料、建築物及び車両等の窓材料、窓材料及び鏡材料の被覆材料、水道配管等の土木材料、土木材料の被覆材料、飛行機、船舶の内装材料、飛行機、船舶の内装材料の被覆材料、自動車等の車両材料、車両材料の被覆材料、流し台、食器等の台所用品の材料、台所用品の被覆材、風呂の材料、風呂材料の被覆材、照明器具材料、照明器具の被覆材料、電化製品の材料、電化製品の被覆材料、フォトレジスト及びインクジェット記録版等の記録印刷材料、セメント添加剤、繊維処理材料等が挙げられる。

#### 【0045】

本発明の組成物は、対象物の表面の塗装に使用する塗料として用いることもできる。

#### 【0046】

本発明の組成物には、必要に応じて他の重合性化合物、内部離型剤等の他（ほか）の成分を添加することもできる。例えば、樹脂の屈折率を向上させるための共重合成分としての硫黄原子を有する重合性化合物、基材表面に対する高い密着性を付与するための重合性活性水素成分としての（メタ）アクリル酸、殺菌・抗菌性を付与するための銀、リチウム等の金属塩、（メタ）アクリル酸アルカリ金

属塩等の有機金属塩、ヨウ素及びヨードニウム塩を本発明の組成物に添加することができる。

#### 【0047】

##### 【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明がこれら実施例のみに限定されるものではない。

#### 【0048】

組成物の重合反応、及び生成物の分析は、特に断りがない限り、室温で行った。

水接触角の測定は、協和界面科学社製CA-V型を用いて、室温(25℃)で測定し、測定対象材料上の水滴について、任意5点の測定結果の平均値を記載した。

なお、粘着性は以下の2種類の試験方法によって評価した。

[ループタック試験; 図1参照] (FINAT Test Method No. 9; FINAT Technical Handbook 6th edition, 2001)

片面に塗膜が形成されたフィルム(幅25mm)の塗膜側をSUS304プレート(鏡面仕上げ)の面に密着するように垂らして30秒間保持し、フィルムの自重でSUS304プレートに粘着剤の層を密着させた後、該フィルムを30mm/minの速度で引き上げた時の応力を測定する。

[180度引き剥がし粘着力測定試験; 図2参照] (JIS Z0234)

片面に塗膜が形成されたフィルム(幅25mm)の塗膜側とポリプロピレンシートを張り合わせた後、フィルムの上を荷重2Kgfのローラーを約20mm/secの速度で2往復させる。次いで5分間静置した後、フィルムを粘着剤の層がない面が背中併せになる方向(180°)に、30mm/minの速度で引き上げた時の応力を測定する。

#### 【0049】

##### 実施例1

N-(2, 3-ジヒドロキシプロピル)-メタクリルアミド15.0g、1

、3-ジメタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシ-プロパン 3.5 g、ペンタエリスリトールトリアクリレート 1.5 g の混合液に、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン 1.0 g (5 wt%)、ベンゾフェノン 1.0 g (5 wt%)、アクリロイルモルホリン 1.0 g (5 wt%)、メタノール 5.0 g (25 wt%) を加えて混合し、組成物を調製した。

#### 【0050】

コロナ処理した厚さ 20  $\mu$ m の 2 軸延伸ポリプロピレンフィルム、コロナ処理を施さない厚さ 1 mm のポリメチルメタクリレートシート（以下、「未処理の PMMA シート」と略記する。）、コロナ処理を施さない厚さ 1 mm のポリカーボネートシート（以下、「未処理の PC シート」と略記する。）のそれぞれの表面に、ポリエステルポリウレタン系の接着剤をバーコーターで塗布し、加熱乾燥させた。次に、形成されたプライマー面に、上記の組成物をバーコーターで同様に塗布し、加熱乾燥後、高圧水銀ランプを用いて強度 240 mW/cm<sup>2</sup> の紫外線を 11 秒間照射して、塗膜を形成させた。

#### 【0051】

フィルム及び各シートに形成された塗膜は、均一かつ透明で、手で触っても粘着性がなく、水接触角は 12°、フィルム及び各シートに強固に密着していた。

#### 【0052】

塗膜が形成されたポリプロピレンフィルムを、幅 25 mm にカットし、ループタック試験、及び 180 度引き剥がし粘着力測定試験を行った結果、両測定値とも 0 kgf/25 mm であった。結果を表 1 に掲載する。

#### 【0053】

尚（なお）、コロナ処理を施した 2 軸延伸ポリプロピレンフィルムの水接触角は 85°、未処理の PMMA シートの水接触角は 67°、未処理の PC シートの水接触角は 62° であった。

#### 【0054】

#### 実施例 2

N-（2, 3-ジヒドロキシ-プロピル）-メタクリルアミド 15.0 g、ジ（メタクリロイルオキシエチル）リン酸 5.0 g の混合液に、1-ヒドロキシ

ーシクロヘキシルフェニルケトン 1.0 g (5 wt %)、ベンゾフェノン 1.0 g (5 wt %)、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート 1.0 g (5 wt %)、メタノール 8.0 g を加えて混合し、組成物を調製した。

#### 【0055】

この組成物を、実施例 1 と同様に 3 種類のシート表面に塗布し、高圧水銀ランプを使って、積算光量 1500 ~ 2000 mJ / cm<sup>2</sup> の紫外線を照射して、塗膜を形成させた。

#### 【0056】

フィルム及び各シートに形成された塗膜は、実施例 1 と同様に均一かつ透明で、手で触っても粘着性がなく、水接触角は 10°、フィルム及び各シートに強固に密着していた。

#### 【0057】

実施例 1 と同様に塗膜が形成されたポリプロピレンフィルムを用いたループタック試験及び 180 度引き剥がし粘着力測定試験を行った。いずれの測定値も 0 kgf / 25 mm であった。結果を表 1 に掲載する。

#### 【0058】

#### 実施例 3

N, N-ビス (ヒドロキシエチル) -メタクリルアミド 16.0 g、1, 3-ジメタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパン 4.0 g の混合液に、2-ヒドロキシ-2, 2-ジメチル-1-フェニルエタン-1-オン 0.06 g (0.3 wt %)、t-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート 0.06 g (0.3 wt %)、ビス (5-n-ブトキシ-1, 4-ジメチル-3-オキサペンチル) リン酸 0.06 g (0.3 wt %) を加えて減圧下で混合脱泡し、組成物を調製した。

#### 【0059】

この組成物を、樹脂製の粘着テープとガラス板からなるガラスモールドに移液し、強度 150 mW / cm<sup>2</sup> の紫外線を照射して硬化させ、次いで 100℃ で 2 時間エージングした。冷却後、ガラスモールドから離型させて得られた樹脂は、均一かつ透明な成形体であった。成形体の表面は手で触っても粘着性がなく、水

接触角は $10^{\circ}$ であった。結果を表1に掲載する。

#### 【0060】

##### 実施例 4

N, N-ビス (ヒドロキシエチル) -メタクリルアミド 13.0 g、1, 3-ジメタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシープロパン 7.0 g の混合液を用いて実施例 2 と同様に試験を行った。

#### 【0061】

フィルム及び各シートに形成された塗膜は、実施例 2 と同様に均一かつ透明で、手で触っても粘着性がなく、水接触角は $20^{\circ}$ であった。

#### 【0062】

実施例 1 と同様に塗膜が形成されたポリプロピレンフィルムを用いたループタック試験及び $180^{\circ}$ 引き剥がし粘着力測定試験を行った。いずれの測定値も 0 kgf/25 mm であった。結果を表1に掲載する。

#### 【0063】

##### 実施例 5

N- (2, 3-ジヒドロキシープロピル) -メタクリルアミド 12.0 g、ジ (メタクリロイルオキシエチル) リン酸 2.0 g、1, 3-ジメタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシープロパン 6.0 g の混合液を用いて、実施例 3 と同様に試験を行った。

#### 【0064】

得られた樹脂は、均一かつ透明な成形体で、その表面は手で触っても粘着性がなく、水接触角は $16^{\circ}$ であった。結果を表1に掲載する。

#### 【0065】

##### 実施例 6

N- (2, 3-ジヒドロキシープロピル) -メタクリルアミド 12.0 g、ジ (メタクリロイルオキシエチル) リン酸 4.0 g、1, 3-ジメタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシープロパン 3.2 g、ネオペンチルグリコールジアクリレート 0.8 g、メタノール 2.0 g の混合液に、2-ヒドロキシー-2, 2-ジメチル-1-フェニル-エタン-1-オン 0.06 g (0.3 wt %)、t-ブ

チルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート 0.06 g (0.3 wt %)、ビス (5-n-ブトキシ-1, 4-ジメチル-3-オキサペンチル) リン酸 0.06 g (0.3 wt %) を加えて混合し、組成物を調製した。

#### 【0066】

この組成物を、樹脂製の粘着テープとガラス板からなるガラスモールドに移液した後に減圧脱泡し、強度 190 mW/cm<sup>2</sup> の紫外線を照射して硬化させ、100℃で2時間エージングした。

#### 【0067】

得られた樹脂は、均一かつ透明な成形体で、その表面は手で触っても粘着性がなく、水接触角は20°であった。結果を表1に掲載する。

#### 【0068】

##### 実施例 7

N-(2, 3-ジヒドロキシープロピル)-メタクリルアミド 12.0 g、2, 2-ビス {4-(6-メタクリロイルオキシ-5-ヒドロキシ-2-メチル-3-オキサヘキシル-オキシ)-フェニル}-プロパン 3.0 g、1, 10-ビス (メタクリロイルオキシ)-2, 9-ジヒドロキシ-4, 7-ジオキサデカン 5.0 g、とメタノール 2.0 g の混合液を用いて、実施例 6 と同様に試験を行った。

#### 【0069】

得られた樹脂は、均一かつ透明な成形体で、その表面は手で触っても粘着性がなく、水接触角は35°であった。結果を表1に掲載する。

#### 【0070】

##### 比較例 1

2-アセトアミド-エチル-アクリレート 20.0 g に自己開裂型光ラジカル重合開始剤として 2-ヒドロキシ-2, 2-ジメチル-1-フェニル-エタン-1-オン 1.0 g (5 wt %) を加えて混合し、組成物を調製した。

#### 【0071】

この組成物を用いて実施例 1 と同様に塗膜を形成させた。フィルム及び各シートに形成された塗膜は、均一かつ透明な膜で、その表面は水接触角 18°であっ

たが、手で触ると明らかに粘着性を有していた。

#### 【0072】

実施例 1 と同様に、塗膜が形成されたポリプロピレンフィルムを用いたループタック試験及び 180 度引き剥がし粘着力測定試験を行ったところ、測定値はそれぞれ 40 gf / 25 mm (ピーク値)、80 gf / 25 mm (ピーク値) であった。したがって、塗膜表面には粘着性があることが確認された。結果を表 1 に掲載する。

#### 【0073】

##### 比較例 2

N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) -メタクリルアミド 16.0 g とエチレングリコールジメタクリレート 4.0 g の混合液を用いて実施例 3 と同様に試験を行った。

#### 【0074】

得られた樹脂は白濁した半透明な成形体で、その表面は手で触っても粘着性がなく、水接触角は 10° であった。結果を表 1 に掲載する。

#### 【0075】

##### 比較例 3

N- (3-ヒドロキシプロピル) -メタクリルアミド 16.0 g とエチレングリコールジメタクリレート 4.0 g の混合液を用いて実施例 3 と同様に試験を行った。

#### 【0076】

得られた樹脂は、均一な透明成形体で、その表面は手で触っても粘着性がなく、水接触角は 24° であった。結果を表 1 に掲載する。

#### 【0077】

##### 比較例 4

N- (3-ヒドロキシプロピル) -メタクリルアミド 16.0 g と 1, 3-ジメタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパン 4.0 g の混合液を用いて実施例 3 と同様に試験を行った。

#### 【0078】

得られた樹脂は、均一かつ透明な成形体で、その表面は手で触っても粘着性がなく、水接触角は $24^{\circ}$ であった。結果を表1に掲載する。

**【0079】**

## 比較例 5

2-ヒドロキシエチルメタクリレート 16.0 g とエチレングリコールジメタクリレート 4.0 g の混合液を用いて実施例3と同様に試験を行った。

**【0080】**

得られた樹脂は、均一かつ透明な成形体で、その表面は手で触っても粘着性がなく、水接触角は $46^{\circ}$ であった。結果を表1に掲載する。

**【0081】**

## 比較例 6

2-ヒドロキシエチルメタクリレート 16.0 g と 1,3-ジメタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパン 4.0 g の混合液を用いて実施例3と同様に試験を行った。

**【0082】**

得られた樹脂は、均一かつ透明な成形体で、その表面は手で触っても粘着性がなく、水接触角は $37^{\circ}$ であった。結果を表1に掲載する。

**【0083】**



【表 1】

表 1

	化合物1	化合物2	外観	粘着性	水接触角
実施例1	DHPM 15部	GDM 3.5部 PE3A 1.5部	透明	なし	12°
実施例2	DHPM 15部	P2M 5部	透明	なし	10°
実施例3	BHM 16部	GDM 4部	透明	なし	10°
実施例4	BHM 13部	GDM 7部	透明	なし	20°
実施例5	DHPM 12部	P2M 2部 GDM 6部	透明	なし	16°
実施例6	DHPM 12部	P2M 4部 GDM 3.2部 NP-A 0.8部	透明	なし	20°
実施例7	DHPM 12部	3002M 3部 40EM 5部	透明	なし	35°
比較例1	AEA 20部		透明	有り	18°
比較例2	BHM 16部	EGMA 4部	半透明	なし	10°
比較例3	HPM 16部	EGMA 4部	透明	なし	24°
比較例4	HPM 16部	GDM 4部	透明	なし	24°
比較例5	HEMA 16部	EGMA 4部	透明	なし	46°
比較例6	HEMA 16部	GDM 4部	透明	なし	37°

DHPM; N-(2,3-ジヒドロキシプロピル)-メタクリルアミド  
 BHM; N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)メタクリルアミド  
 AEA; 2-アセトアミド-エチル-アクリレート  
 HPM; N-(3-ヒドロキシプロピル)-メタクリルアミド  
 HEMA; 2-ヒドロキシエチル-メタクリレート

GDM; 1,3-ジメタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパン  
 PE3A; ペンタエリスリトールトリアクリレート  
 P2M; シ(2-メタクリロイルオキシ-エチル)リン酸  
 EGMA; エチレングリコールジメタクリレート  
 NP-A; ネオペンチルグリコールジアクリレート  
 3002M; 2,2-ビス[4-(6-メタクリロイルオキシ-5-ヒドロキシ-2-メチル-3-オキサヘキシル-オキシ)-フェニル]-プロパン  
 40EM; 1,10-ビス(メタクリロイルオキシ)-2,9-ジヒドロキシ-4,7-ジオキサデカン

## 【0084】

実施例1のシート、実施例2のシート、未処理のPMMAシート、及び未処理のPCシートを用いて、以下のセルフクリーニング試験と曇り試験を行った。結果を表2に掲載する。

## 【0085】

## [セルフクリーニング試験]

外気疎水性物質の疑似物質として、モーターオイル（新日本石油，API S L 10W-30）80.0gと粉末活性炭（和光純薬，試薬特級）10.0gからなる混合物（以下、「汚染物質1」と略記する。）を調製した。この汚染物質1を各シートの表面に約2ml滴下し、汚染物質1をシート表面に広げた後、

直ちに160ml/secのシャワー水（噴出し圧力1.2Kgf/cm<sup>2</sup>）を10秒間当て、目視にて汚染状態を判定した。試験シート表面に汚染物質1の付着がほとんどなくなっていた場合を（○）、明らかに汚染物質が付着して残っていた場合を（×）、とした。

## 【0086】

外気疎水性物質の疑似物質として、流動パラフィン（純正化学，試薬特級）80.0gと粉末活性炭（和光純薬，試薬特級）11.2gからなる混合物（以下「汚染物質2」と略記する。）を調製し、同様の試験を行った。各シート表面に汚染物質2の付着がほとんどなくなっていた場合を（○）、明らかに汚染物質が残っていた場合を（×）、とした。

## 【0087】

## [曇り試験]

下記の各シートの表面に対して至近距離から直接息を吹きかけて、シート表面が曇らなかった場合を（○）、曇った場合を（×）とした。結果を表2に示した。

## 【0088】

【表2】

表2

	水接触角	セルフクリーニング試験		曇り試験
		汚染物質1	汚染物質2	
実施例1のシート	12°	○	○	○
実施例2のシート	10°	○	○	○
未処理PMMAシート	67°	×	×	×
未処理PCシート	62°	×	×	×

## 【0089】

## 実施例8

N-（2，3-ジヒドロキシプロピル）-メタクリルアミド（DHPM）40g、1-アクリロイルオキシ-3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシ

ープロパン（以下、「G-201P」と略記する。）6.0gの混合液に、ダロキュアー1173（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製）30mg（0.3wt%）、t-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート30mg（0.3wt%）、ビス（5-n-ブトキシ-1,4-ジメチル-3-オキサペンチル）リン酸30mg（0.3wt%）を加えて減圧下で混合し、次いで脱泡して組成物を調製した。

この組成物を、樹脂製の粘着テープとガラス板からなるガラスモールドに移液し、強度150mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して硬化させ、次いで120℃で2時間エージングした。冷却後、ガラスモールドから離型させて得られた樹脂は、均一かつ透明な成形体であった。成形体の表面は手で触っても粘着性がなく、水接触角は21°であった。結果を表3に掲載する。

#### 【0090】

##### 実施例9

DHPMとG-201Pの組成比を変更して、実施例8と同様に試験した。結果を表3に掲載する。

#### 【0091】

##### 【表3】

表3

実施例	化合物1	化合物2	水接触角
8	DHPM 4.0部	G-201P 6.0部	21°
9	DHPM 5.0部	G-201P 5.0部	18°

#### 【0092】

##### 実施例10～12

G-201Pをグリセリンジメタクリレート（GDM）に変更し、組成比も変更して実施例8～9と同様の試験を行った。

結果を表4に掲載する。

#### 【0093】

【表 4】

表 4

実施例	化合物1	化合物2	水接触角
10	DHPM 5.0部	GDM 5.0部	10°
11	DHPM 6.0部	GDM 4.0部	10°
12	DHPM 8.0部	GDM 2.0部	10°

【0094】

実施例 13～17

DHPMをビス(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド(以下、「BHAM」と略記する。)に変更して、実施例 8～12と同様の試験を行った。

結果を表 5 に掲載する。

【0095】

【表 5】

表 5

実施例	化合物1	化合物2	水接触角
13	BHAM 4.0部	G-201P 6.0部	36°
14	BHAM 5.5部	G-201P 4.5部	34°
15	BHAM 7.5部	G-201P 2.5部	23°
16	BHAM 4.0部	GDM 6.0部	29°
17	BHAM 5.0部	GDM 5.0部	22°

【0096】

## 【発明の効果】

本発明によれば、表面の水接触角が小さく、透明かつ疎水性物質に対する親和性が小さい樹脂を提供することができる。

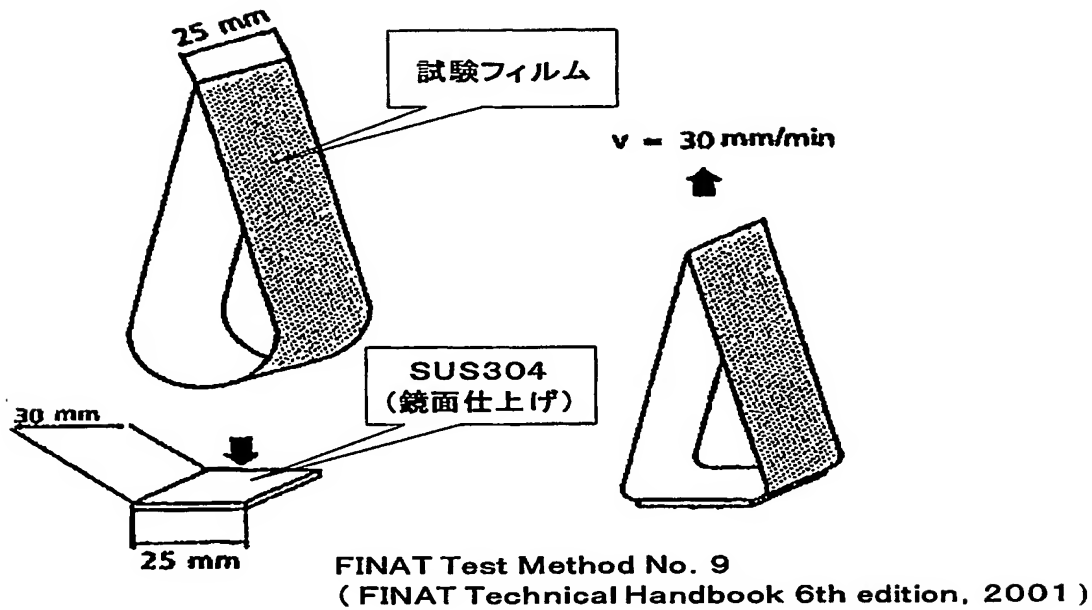
## 【図面の簡単な説明】

【図 1】 ループタック試験法の概略図を示す。

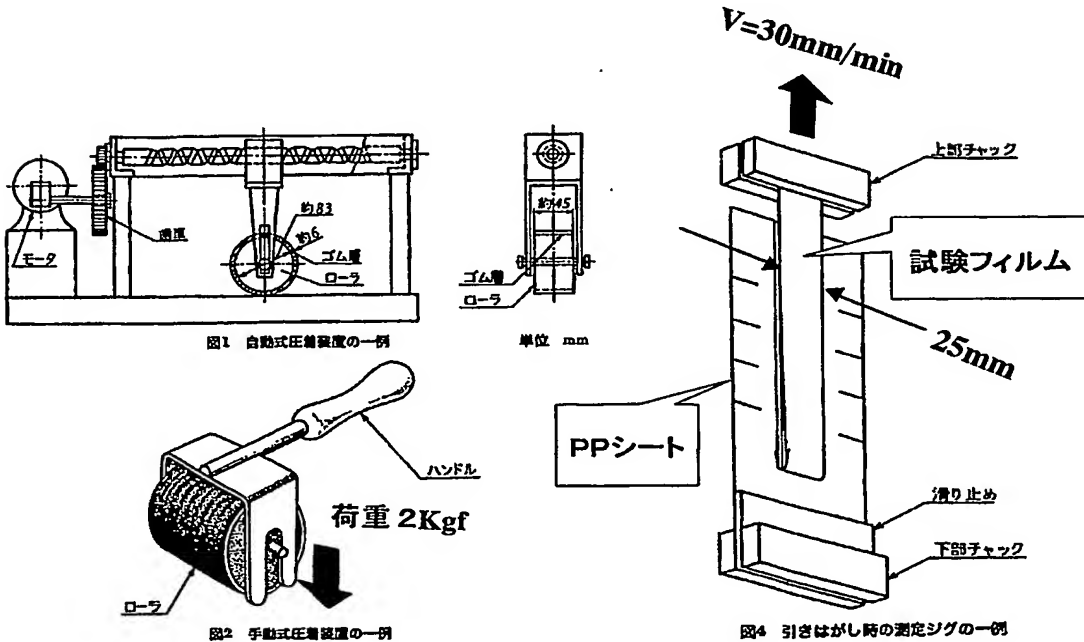
【図 2】 180度引き剥がし粘着力測定試験法の概略図を示す。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



JIS Z0237

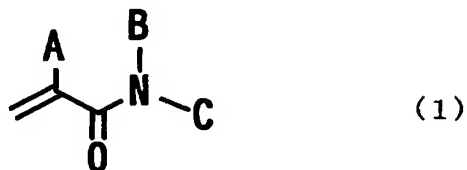
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来の公知の樹脂とは異なる化学構造を有する新規な親水性を有する樹脂を提供すること。

【解決手段】 一般式 (1)

【化1】



(式中、Aは水素原子又はメチル基を表し、B及びCは、独立して、水素原子、メチル基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、又は $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ を表す。但し、BとCの組み合わせが、水素原子と水素原子、水素原子とメチル基、又はメチル基とメチル基となる場合を除く。)で表される化合物と、分子内に少なくとも1個の水酸基及び2個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物を含む組成物を重合する。

【選択図】 なし

特願 2003-190148

出願人履歴情報

識別番号 [000005887]

1. 変更年月日 1997年10月 1日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号  
氏 名 三井化学株式会社
2. 変更年月日 2003年11月 4日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都港区東新橋一丁目5番2号  
氏 名 三井化学株式会社